

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 072 654 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
31.01.2001 Patentblatt 2001/05

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 17/00**, C09D 11/00,
C09D 7/12

(21) Anmeldenummer: 00111718.3

(22) Anmeldetag: 02.06.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.07.1999 DE 19934282

(71) Anmelder:
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- **Kalbitz, Werner**
63517 Rodenbach (DE)
- **Alfons, Karl, Dr.**
63584 Gründau (DE)
- **Kleinhenz, Horst**
Grosskrotzenburg (DE)
- **Johann, Matthias, Dr.**
63796 Kahl (DE)
- **Stübbe, Andreas**
63789 Aschaffenburg (DE)
- **Tauber, Gerd**
63500 Seligenstadt (DE)

(54) **Wässrige Rusdispersionen**

(57) Die wäßrigen Rußdispersionen enthalten neben Wasser Ruß und kationische/nicht-ionische Tenside. Sie werden hergestellt, indem man den Ruß und die anderen Bestandteile mittels Perlmühlen, Ultraschall-Mühlen oder Ultra-Turrax in Wasser dispergiert.

Sie können zur Herstellung von Tinten, Lacken und Druckfarben verwendet werden.

EP 1 072 654 A2

[0002] Wässrige Rußdispersionen werden zur Herstellung von Druckfarben oder auch direkt als Tinten bei zum Beispiel Tintenstrahldruckern (Ink-Jet) eingesetzt.

[0003] Das Ink-Jet-Druckverfahren ist eine bekannte Vervielfältigungstechnik, bei der die Druckfarbe drucklos, also ohne Kontakt des Druckkopfes mit dem Druckmedium, übertragen wird. Dabei werden Tintentropfen aus einer Düse auf ein Empfangsmaterial gespritzt, wobei deren Ablenkung elektronisch steuerbar ist. Diese Technik, auch als druckloses Drucken bezeichnet, eignet sich insbesondere zum Bedrucken von Produkten mit unregelmäßigen Oberflächen und Verpackungen, weil zwischen Druckkopf und Bedruckstoff ein gewisser Abstand besteht. Das Druckverfahren ist sehr flexibel und relativ preiswert und wird deshalb auch im Computerdruck, etwa als Arbeitsplatzdrucker, verwendet. Zunehmend kommt das Ink-Jet-Verfahren auch im industriellen Bereich, etwa in der Außenwerbung, zur Anwendung. In der Außenwerbung muß die Tinte besondere Anforderungen an Lichtechtheit und Wasserbeständigkeit erfüllen. Darüber hinaus müssen die Farbbestandteile sehr feinteilig sein, damit die Druckdüsen nicht verstopfen. Als farbgebende Substanzen werden sowohl Farbstoffe wie in jüngerer Zeit auch Pigmente verwendet. Letztere haben den Vorteil gegenüber Farbstoffen, daß die Lichtechtheit sehr hoch ist und daß sie wasserbeständig sind. Pigmente haben einen Nachteil gegenüber Farbstoffen, der darin besteht, daß sie nur durch eine Behandlung mit oberflächenaktiven Substanzen (Tensiden) stabile Dispersionen mit hoher Lagerbeständigkeit bilden. Pigmentteilchen liegen nicht in der Form von Primärteilchen vor sondern in der Form von Aggregaten. Pigmentaggregate sind größer als lösliche Farbstoffe. Sind Pigmentaggregate nicht ausreichend fein dispergiert, verstopfen sie die Düsen des Druckkopfes. Große Aggregate verändern außerdem die Lichtabsorptionseigenschaften des Pigmenttrübes. Eine Vergräulichung der Drucke und ein Verlust an Deckkraft ist die Folge.

[0004] Erste Patente, die die Verwendung von Pigmentrußen in Ink-Jet-Tinten behandeln, sind die Schriften US-A 5,085,698 und US-A 5,320 668. Darin wird die Verwendung von wasserlöslichen Acrylaten zur Pigmentstabilisierung beschrieben.

[0005] Es ist bekannt, wäßrige Rußdispersionen mit Rußen, deren mittlere Primärteilchengröße nicht größer als 30 nm und deren DBP-Zahl mindestens 75 ml/100 g beträgt, herzustellen (US-A 5,538,548).

[0006] Es ist weiterhin bekannt, wäßrige Rußdispersionen unter Verwendung von wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln und wasserlöslichen Acrylharzen herzustellen (US-A 5,609,671).

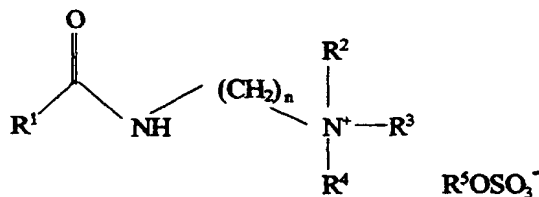
[0007] Ein Nachteil der bekannten wäßrigen Rußdispersionen ist das Verlaufen, das sogenannte Ausbluten, nach dem Aufspritzen auf den Träger. Marktübliche Dispersionen haben Zetapotentiale < 0 mV. Durch positive Oberflächenladung der dispergierten Partikel (Zetapotentiale > 0 mV) kann leicht eine gezielte Flockulation der Dispersion während bzw. nach dem Aufbringen auf den Träger erreicht und somit einem Ausbluten entgegengewirkt werden.

[0008] Es besteht somit die Aufgabe, Rußdispersionen, die diesen Nachteil des Ausblutens nicht aufweisen und zudem lagerstabil sind, herzustellen.

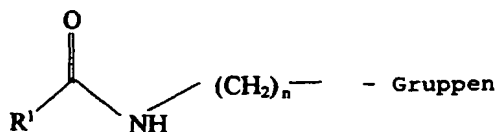
[0009] Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Rußdispersionen, welche bezogen auf die gesamte Dispersion neben Wasser die folgenden Komponenten enthalten:

Ruß	1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%,
kationisches Tensid	1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%,
nicht ionisches Tensid	0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%.

[0010] Als kationisches Tensid kann mindestens eine Verbindung aus der Gruppe:



R¹-COOH: Ricinolsäure
 R², R³, R⁴: gleich oder verschieden sein können und aus Alkylgruppen C₁ bis C₅ oder



bestehen
 R⁵: Alkylgruppen C₁ bis C₅
 n: natürliche Zahl 1 - 5

[0011] Akypoquat 132 (kationischer Fettester (CTFA: Lauroyl PG-Trimonium Chloride)) der Firma Kao Chemicals GmbH, Bayowet FT 738 VP AC 2023 (Quarternäres Fluoralkylammoniumiodid) der Firma Bayer AG, DP2-7949 (Wässrige Lösung kationischer Homopolymere) der Firma Ciba Geigy Chemicals, DP7-7961 (Wässrige Lösung kationischer Polymere) der Firma Ciba Geigy Chemicals, DP7-7962 (Wässrige Lösung kationischer Polymere) der Firma Ciba Geigy Chemicals, DP7-7963 (Wässrige Lösung kationischer Polymere) der Firma Ciba Geigy Chemicals, Epikuron 200 (Phosphatidylcholin) der Firma Lukas Meyer, Ethoxamine SF 11 (Etoxyliertes Fettamin mit 11 Mol Ethylenoxid) der Firma Witco, Ethoxamine SF 15 (Etoxyliertes Fettamin mit 15 Mol Ethylenoxid) der Firma Witco, Forbest 13 (Compound neutr., saurer Polyester und Fettalkohol) der Firma Lukas Meyer, Forbest 610 (Carbonsäure-Diamin-Zubereitung) der Firma Lukas Meyer, Magnafloc 1797 (Wässrige Lösung kationischer quervernetzter Kondensationsharze) der Firma Ciba Speciality Chemicals, Protectol KLC 50 (Dimethyl-C 12/14-alkylbenzylammoniumchlorid in Wasser (ca. 50%)) der Firma BASF, Rewoquat CPEM (Cocospentaethoxymethylammoniummethosulfat) der Firma Witco Surfactants GmbH, Rewoquat RTM 50 (Ricinolsäure propylamido trimethylammonium methosulfat) der Firma Witco Surfactants GmbH, Sochamine 35 (Alkylimidazolin) der Firma Witco Surfactants GmbH, eingesetzt werden.

[0012] In einer Ausführungsform kann das kationische Tensid eine Netzmittelkombination oder Gemisch aus mindestens zwei kationischen Netzmitteln sein.

[0013] Als nichtionische Tenside kann mindestens eine Verbindung aus der Gruppe vernetzte Polyoxyethylenacrylsäure, Fettalkoholoxethylate, Nonylphenolpolyglycoether, Polyvinylpyrrolidon, Glycerolfettsäureester, Propylenglykolfettsäureester, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Tetraoleinsäurepolyoxyethylensorbitol, Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenpolyoxypropylenglykol, Polyoxyethylenpolyoxypropylenalkylether, Polyethylenglycolfettsäureester, höhere Fettsäurealkoholester, Polyhydricalkoholfettsäureester, eingesetzt werden.

[0014] Die Dispersion kann in einer bevorzugten Ausführungsform eine Mischung aus mindestens zwei nichtionischen Netzmitteln enthalten.

[0015] Als Ruß können Pigmentruße mit einer mittleren Primärteilchengröße von 8 bis 80 nm, vorzugsweise 10 bis 35 nm und einer DBP-Zahl von 40 bis 200 ml/100g, vorzugsweise 60 bis 150 ml/100g eingesetzt werden. Als Ruße können Pigmentruße, die mittels Furnace-, Gasruß-, Channel- oder Flammrußverfahren hergestellt werden, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Farbruß FW 200, Farbruß FW 2, Farbruß FW 2 V, Farbruß FW 1, Farbruß FW 18, Farbruß S 170, Farbruß S 160, Spezialruß 6, Spezialruß 5, Spezialruß 4, Spezialruß 4A, Printex 150 T, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Printex 140 V, Printex 95, Printex 90, Printex 85, Printex 80, Printex 75, Printex 55, Printex 45, Printex 40, Printex P, Printex 60, Printex XE 2, Printex L 6, Printex L, Printex 300, Printex 30, Printex 3, Printex 35, Printex 25, Printex 200, Printex A, Printex G, Spezialruß 550, Spezialruß 350, Spezialruß 250, Spezialruß 100 der Firma Degussa-Hüls AG. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können Gasruße eingesetzt werden.

[0016] In einer weiteren Ausführungsform können Si-haltige Ruße, bekannt aus DE 19613796, WO 96/37447 und WO 96/37547, und metallhaltige Ruße, bekannt aus WO 98/42778, eingesetzt werden.

[0017] Der in der Dispersion dispergierte Ruß kann in einer Ausführungsform der Erfindung eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 250 nm aufweisen.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Rußdispersion, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Ruß gemeinsam mit dem oder den Netzmitteln in Wasser dispergiert und gegebenenfalls für die Dispergierung Perlmühlen, Ultraschall-Geräte oder ein Ultra-Turrax verwenden. Im Anschluß an die Dispergierung kann die Rußdispersion zentrifugiert oder gefiltert werden.

[0019] Der pH-Wert der Dispersionen kann im sauren Bereich, vorzugsweise im Bereich von 1 - 4, liegen.

[0020] Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen eine sehr hohe Flockulationsstabilität im sauren pH-Wert und damit eine hohe Lagerstabilität auf.

[0021] Die erfindungsgemäßen Rußdispersionen weisen eine normale optische Dichte auf.

[0022] Die erfindungsgemäßen wäßrigen Rußdispersionen können zur Herstellung von Tinten, Lacken und Druckfarben, insbesondere Tinten für Tintenstrahldrucker verwendet werden.

Beispiele

[0023] Die erfindungsgemäßen Rußdispersionen werden wie folgt hergestellt:

1. Vorbereitung der Netzmittellösung

[0024] Wasser vorlegen und unter Erwärmen bis höchstens 60 °C nicht-ionisches Netzmittel Lutensol AO 30 lösen und unter Rühren abkühlen.

2. Einarbeiten des Rußes

[0025] Ruß in vorbereitete Netzmittellösung unter langsamem Rühren (entweder von Hand oder mit langsamem Rührwerk) nach und nach einarbeiten. Falls bei Zugabe des Rußes eine merkliche Konsistenzhöhung auftritt, wird das Kationensid zugeführt. Ansonsten wird das Kationensid erst nach Einarbeitung des Rußes unter Dispergierung zugegeben.

3. Dispergierung

Ultraschall-Geräte

[0026] Die in Punkt 2 vorbereitete Dispersion wird mit einem Hochleistungsmischer (zum Beispiel Ultra Turrax) homogenisiert und mit dem Ultraschall-Gerät dispergiert. In der Zentrifuge können sehr grobe Teilchen von der so erhaltenen Dispersion abgetrennt werden.

[0027] Die Zusammensetzung der wäßrigen Rußdispersionen sowie ihre Eigenschaften sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt. Aus den Tabellen kann weiterhin ersehen werden, daß die erfindungsgemäßen wäßrigen Rußdispersionen eine gute Lagerstabilität aufweisen.

Tabelle 1

5	Beispiel Nr.	1	2
	Dispergierung: Ultraschall		
	Inhaltsstoffe		
10	Printex 90	15	—
	Farbruß FW 18		15
15	Lutensol AO 30	4	4
	Rewoquat RTM 50	6	6
20	Wasser	75	75
	Gesamt	100	100
25	Oberflächenspannung mN/m	40,5	39,6
	mittlere Teilchengröße nm	82	113
30	opt. Dichte (5% Ruß / 15% TEG)	1,46	1,48
	My	150	151
35	Mc	152	153
	Zetapotential mV	+10	+8
40	pH-Wert	2,7	2,3
45	Stabilität		
	Viskosität, 1 Tag cPs	22	25
50	Viskosität, 28 Tage cPs	28	34

Tabelle 2

Rezeptur 1		Rezeptur 2				
15 % FW 18		15 % Printex 90				
4 % Lutensol AO 30		5 % Lutensol AO 30				
75 % dest. Wasser		74 % dest. Wasser				
6 % Kationtensid		6 % Kationtensid				
Kat.	Lichtmkr. Beurteilung Rezeptur 1	Lichtmkr. Beurteilung Rezeptur 2	Lagerung 50 °C, 3 d Rezeptur 1	Lagerung 50 °C, 3d Rezeptur 2	Zeta- Potential [mV] Rezeptur 1	Zeta-Potential [mV] Rezeptur 2
DP2-7949	Ok	Ok	Ok	Ok	nicht bestimmt	+ 18
DP7-7961	Ok	Ok	Ok	Ok	+ 3,0	+ 2,9
DP7-7962	Ok	Ok	Ok	Ok	+ 2,7	+ 3,2
DP7-7963	Ok	Ok	Ok	Ok	+ 4,2	nicht bestimmt
Magnafloc 1797	Ok	Ok	Ok	Ok	+ 2,6	+ 2,3

[0028]
50 °C.

Die Lichtmikroskopische Beurteilung erfolgt nach der Herstellung und nach 3 Tagen im Trockenschrank bei

[0029] Die Oberflächenspannung wird mit der Plattenmethode nach DIN 53 914 (3/80) bei 20 °C bestimmt. Die Oberflächenspannung der Rußdispersion ist in sofern von Bedeutung als eine hohe Oberflächenspannung die Bildung von Tröpfchen, welche die Düse beim Inkjet-Verfahren verlassen, positiv beeinflusst.

[0030] Das Zetapotential wird mit einem MBS-8000 der Firma Matec bestimmt. Die Proben werden unverdünnt gemessen. Das Zetapotential wird mittels der elektrokinetischen Schallamplitude (ESA) bestimmt. Das Zetapotential, das den Ladungszustand der Teilchenoberfläche charakterisiert, gibt einen Hinweis auf das für die Stabilisierung verwendete Netzmittel. Bei kationischen Netzmitteln ist das Zetapotential größer 0 mV, vorzugsweise größer / gleich 10 mV. Bei nichtionischen Netzmitteln liegt das Zetapotential üblicherweise bei ≤ 0 mV.

[0031] Die Teilchengrößenverteilung wird mittels der dynamischen Lichtstreuung (Photonenkorrelationsspektroskopie, PCS) ermittelt. Als Gerät wird ein Photonenkorrelationsspektrometer Nicomp N370 (Fa. Hiac/Royco) verwendet. Die Messung erfolgt in Reinstwasser. Die Auswertung erfolgt mit der Gauß-Verteilungsanalyse (Volumenverteilung).

[0032] Die optische Dichte wird mit Mcbeth RD 918 Densitometer an Prüfdrucken, hergestellt auf einem Hewlett Packard Drucker 660 C, bestimmt.

[0033] Der pH-Wert wird direkt in der Rußdispersion mit einer handelsüblichen Meßelektrode bestimmt.

[0034] Der Stabilitätstest wird wie folgt durchgeführt:

[0035] Die Dispersion wird 28 Tage bei Raumtemperatur gelagert, danach bis -30 °C eingefroren und auf 70 °C auf-
geheizt.

[0036] Die Beispiele zeigen eine hohe Flockulationsstabilität und damit eine hohe Lagerstabilität, ersichtlich an dem geringen Viskositätsanstieg über 28 Tage (Raumtemperatur) und dem hohen Zetapotential. Die Farbwerte liegen im normalen Bereich. Die Teilchengrößen in der Dispersion sind auf Aggregatgrößenniveau und sind somit ein Hinweis für eine gute Dispersionsstabilität durch die kationische/nicht-ionische Netzmittelkombination.

[0037] Die Viskositätsmessungen werden mit einem Brookfield Modell DV-II durchgeführt.

[0038] Die bei der Herstellung der Rußdispersionen verwendeten Komponenten sind wie folgt charakterisiert:

[0039] Der Ruß Printex 90 ist ein Furnaceruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 14 nm und einer DBP-Adsorption von 95 ml/100 g.

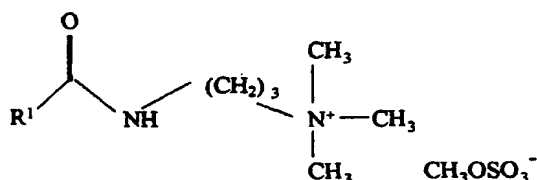
[0040] Der Farbruß FW 18 ist ein Gasruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 15 nm.

[0041] Rewoquat RTN 50 ist ein kationisches Netzmittel.

Hersteller: Witco

Stoffgruppe: Ricinolsäure propylamido trimethylammonium methosulfat

Formel:



R¹-COOH: Ricinoleic acid

Magnafloc 1797 ist ein kationisches Netzmittel

Hersteller: Ciba Speciality Chemicals

Stoffgruppe: Wässrige Lösung kationischer quervernetzter Kondensationsharze.

DP2-7949 ist ein kationisches Netzmittel

Hersteller: Ciba Speciality Chemicals

Stoffgruppe: Wässrige Lösung kationischer Homopolymere.

DP7-7961 ist ein kationisches Netzmittel

5

10

15

20

25

Hersteller: BASF
Stoffgruppe: nicht ionisch Fettalkoholoxethylat mit 30 Ethylenglykoleinheiten.

1. Wäßrige Rußdispersionen , enthaltend neben Wasser die folgenden Komponenten:

30

35



50



bestehen

R⁵: Alkylgruppen C₁ bis C₅
n: natürliche Zahl 1 - 5

Akypoquat 132 (kationischer Fettester (CTFA: Lauroyl PG-Trimonium Chloride)), Bayowet FT 728 VP AC 2023 (Quartenäres Fluoralkylammoniumiodid), DP2-7949 (Wässrige Lösung kationischer Homopolymere), DP7-7961 (Wässrige Lösung kationischer Polymere), DP7-7962 (Wässrige Lösung kationischer Polymere), DP7-7963 (Wässrige Lösung kationischer Polymere), Epikuron 200 (Phosphatidylcholin), Ethoxamine SF 11 (Etoxyliertes Fettamin mit 11 Mol Ethylenoxid), Ethoxamine SF 15 (Etoxyliertes Fettamin mit 15 Mol Ethylenoxid), Forbest 13 (Compound neutr. saurer Polyester und Fettalkohol), Forbest 610 (Carbonsäure-Diamin-Zubereitung), Magnafloc 1797 (Wässrige Lösung kationischer quervernetzter Kondensationsharze), Protectol KLC 50 (Dimethyl-C 12/14-alkylbenzylammoniumchlorid in Wasser (ca. 50%)), Rewoquat CPEM (Cocospentaethoxymethylammoniummethosulfat), Rewoquat RTM.50 (Ricinolsäure propylamido trimethylammonium methosulfat), Socchamine 35 (Alkylimidazolin), eingesetzt wird.

3. Wässrige Rußdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht-ionische Tensid mindestens eine Verbindung aus der Gruppe vernetzte Polyoxyethylenacrylsäure, Fettalkoholoxethylate, Nonylphenolpolyglycoether, Polyvinylpyrrolidon, Glycerolfettsäureester, Propylenglykolfettsäureester, Sorbitfettsäureester, Polyoxyethylensorbitfettsäureester, Tetraoleinsäurepolyoxyethylensorbitol, Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenpolyoxypropylenglykol, Polyoxyethylenpolyoxypropylenalkylether, Polyethylenglykolfettsäureester, höhere Fettsäurealkoholester, Polyhydricalkoholfettsäureester ist.
4. Wässrige Rußdispersion nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß ein Pigmentruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 8 bis 80 nm und einer DBP-Zahl von 40 bis 200 ml/100g ist.
5. Wässrige Rußdispersion nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Dispersion dispergierte Ruß eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 250 nm hat.
6. Wässrige Rußdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion, enthalten ist.
7. Wässrige Rußdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Tensid in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion, enthalten ist.
8. Wässrige Rußdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Tensid eine Netzmittelkombination oder Gemisch aus mindestens zwei kationischen Netzmitteln ist.
9. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Rußdispersion nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Ruß gemeinsam mit dem oder den Netzmitteln in Wasser dispergiert und gegebenenfalls für die Dispergierung Perlmühlen, Ultraschall-Geräte oder ein Ultra-Turrax verwendet.
10. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Rußdispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Rußdispersionen im Anschluß an die Dispergierung zentrifugiert oder gefiltert wird.
11. Verwendung der wässrigen Rußdispersion nach Anspruch 1 bis 8, zur Herstellung von Tinten, Lacken und Druckfarben.
12. Verwendung der wässrigen Rußdispersion nach Anspruch 11, zur Herstellung von Tinten für Tintenstrahldrucker.